

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-236298

(43)Date of publication of application : 31.08.1999

(51)Int.Cl.

C30B 29/30
C30B 33/02
// G03F 7/004

(21)Application number : 10-344167

(71)Applicant : CRYSTAL TECHNOL INC

(22)Date of filing : 03.12.1998

(72)Inventor : BORDUI PETER FRANK
JUNDT DIETER HANS
NORWOOD RICHARD GREGORY
STANDIFER EUGENE MICHAEL

(30)Priority

Priority number : 97 986312 Priority date : 05.12.1997 Priority country : US

(54) CRYSTAL FOR USE IN PHOTOLITHOGRAPHIC PROCESS AND PRECONDITIONING METHOD OF THE SAME, FOR ENHANCING CAPABILITY OF ABSORBING ELECTROMAGNETIC RADIATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an improved LN(lithium niobate) or LT(lithium tantalate) crystal which continuously shows such properties that any defect with respect to undesirable reflection of electromagnetic radiation used for the exposure of a photoresist, is not caused in the crystal or any cost and any complexity with respect to the conventional production protocol for reducing such reflection are not required for the production of this crystal.

SOLUTION: This crystal for use in a photolithographic process for producing patterned lithium niobate(LN) or lithium tantalate(LT), each used for electronic or optical application fields, consists of lithium niobate or lithium tantalate, each preconditioned in order to enhance its capability of absorbing electromagnetic radiation that is used for the exposure of a photoresist applied to the crystal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-236298

(43)公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 3 0 B 29/30

C 3 0 B 29/30

A

B

33/02

33/02

// G 0 3 F 7/004

5 0 1

G 0 3 F 7/004

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-344167

(22)出願日 平成10年(1998)12月3日

(31)優先権主張番号 08/986312

(32)優先日 1997年12月5日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 598098386

クリスタル テクノロジー インコーポレ
イテッド

アメリカ合衆国 カリフォルニア パロ
アルト イースト メドウ サークル
1040

(72)発明者 ビーター フランク ボードゥイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア パロ
アルト ロス パロス サークル 4280

(72)発明者 ディーター ハンス ユント

アメリカ合衆国 カリフォルニア サニー
ヴェイル キンタイア ウェイ 993

(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトリソグラフィー法に使用するための結晶および電磁線吸収能を増大させるための該結晶の
前状態調節法

(57)【要約】

【課題】 フォトレジストの露光に使用された電磁線の望ましくない反射に関連した欠点を蒙らないかまたはこのような反射を減少させるための常用の生産プロトコルに関連した費用および複雑さを蒙ることのない性質を連続的に示す L N 結晶および L T 結晶に改善する。

【解決手段】 電子的用途または光学的用途に使用するためのパターン化されたニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムを製造するため、フォトリソグラフィー法に使用するための結晶の場合に、結晶に塗布されたフォトレジストを露光するために使用される電磁線を吸収させるための結晶の能力を増大させるため、結晶が前状態調節されたニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムからなる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電子の用途または光学的用途に使用するためのパターン化されたニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムの結晶を製造するため、フォトリソグラフィ法に使用するための結晶において、結晶に塗布されたフォトレジストを露光するために使用される電磁線を吸収させるための結晶の能力を増大させるため、前状態調節されたニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムの結晶からなることを特徴とする、フォトリソグラフィ法に使用するための結晶。

【請求項 2】 電磁線を吸収するための結晶の能力を増大させるため、結晶が熱と化学的還元雰囲気との組合せに暴露されたものである、請求項 1 記載の結晶。

【請求項 3】 結晶が約 500℃を上回る温度に暴露されたものである、請求項 2 記載の結晶。

【請求項 4】 温度が約 500℃～約 1140℃の間の範囲にある、請求項 3 記載の結晶。

【請求項 5】 化学的還元雰囲気がアルゴン、水、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、酸素およびこれらの組合せ物から選択されたガスからなるものである、請求項 2 記載の結晶。

【請求項 6】 電磁線がスペクトルの青／紫領域または電磁スペクトルの紫外線領域中にある、請求項 1 記載の結晶。

【請求項 7】 結晶に塗布されたフォトレジストを露光するために使用される電磁線を吸収させるための結晶の能力を増大させるため、ニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムの結晶を前状態調節させる方法において、結晶の電磁線吸収能を増大させるために結晶を処理することを特徴とする、ニオブ酸リチウムまたはタンタル酸リチウムの結晶を前状態調節させる方法。

【請求項 8】 結晶の電磁線吸収能を増大させるための結晶の処理により、結晶を熱と化学的還元雰囲気との組合せに暴露し、結晶による電磁線の吸収能を増大させる、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 結晶が約 500℃を上回る温度に暴露させる、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 温度が約 500℃～約 1140℃の間の範囲にある、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】 化学的還元雰囲気がアルゴン、水、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、酸素およびこれらの組合せ物から選択されたガスからなる、請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】 電磁線が電磁スペクトルの青／紫領域または電磁スペクトルの紫外線領域中にある、請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電磁線の吸収能を増大させるために前状態調節されたニオブ酸リチウムお

よびタンタル酸リチウムの結晶およびこのような結晶をフォトリソグラフィ法に使用するために前状態調節する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ニオブ酸リチウム (LN) およびタンタル酸リチウム (LT) は、表面音波 (SAW) 信号処理、導波の光学的変調および光学的スイッチングならびに電子光学的レーザーの Q スwitching および変調を含めて種々の電子的用途に広範に使用されている。前記種類の用途に適当な LN 結晶および LT 結晶の物理的基礎は、原子規模の結晶構造にあり、この結晶構造は、SAW を基礎とするデバイスに有用な結晶の天然のピエゾ電気応答、集積光学的デバイスに有用な電子光学的応答および熱電検出器に有用な熱電応答を生じる。幾つかの用途において重要であることができる LN および LT の別の特性は、結晶の光学的吸収である。例えば、集積光学デバイスは、比較的に小さな光学的応答を必要とし、他方、例えばのデバイス、例えば SAW フィルターは、低い光学的応答を必要としない。

【0003】 フォトリソグラフィ法は、望ましいデバイス機能に必要とされる幾何学的パターン化が結晶ウェファアの表面上に定義される 1 つの工程である。フォトリソグラフィ法における主要な処理工程は、フォトレジストの塗布、現像溶剤中でのフォトレジストの可溶性を変化させる電磁線へのフォトレジストの暴露、およびレジストの現像を含む。その後の工程は、フォトレジストまたは金属蒸着によって保護されていない範囲を除去するための結晶のエッチングおよび次のフォトレジストの除去を含む。

【0004】 LN または LT を協調させるデバイスの製造業者は、良好な定義、即ち露光の際の高いコントラストおよびフォトレジストの現像を得るために感覚的に鋭い眼識もっている。達成されたコントラストに影響を及ぼす 1 つの因子は、現像溶液中でのフォトレジストの可溶性を変化させる電磁線に暴露されるフォトレジストの一部を正確に制御する可能性にある。LN および LT の結晶は、常用のフォトレジストの露光に使用される電磁線に対して一般に透過性である。フォトレジストは、好ましくは露光される電磁線の全てを吸収しないので、電磁線の一部は、フォトレジストに透過されかつ LN または LT 結晶中に伝達される。結晶に透過された前記電磁線の一部が結晶の裏面で反射され、フォトレジストの望ましくない部分に暴露される可能性があり、したがって良好な定義および高いコントラストを得るためにフォトリソグラフィ法の可能性に不利な影響を及ぼす。

【0005】 結晶の裏面からの電磁線の反射を減少させる 1 つの方法は、反射防止塗膜を表面に適用するためのものであった。この反射防止塗膜は、裏面で生じる反射量の減少に有効であったが、しかし、この反射防止塗膜は、拡張されかつ費用のかかる処理工程を生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ここで、例えば、表面音波フィルターデバイス、導波の光学的変調およびスイッチングならびに電子光学的Qスイッチングおよび変調のような用途にとって確実なLN結晶およびLT結晶に対する要求が増大していることに関連して、このような用途に望ましく、かつフォトレジストの露光に使用された電磁線の望ましくない反射に関連した欠点を蒙らないかまたはこのような反射を減少させるための常用の生産プロトコルに関連した費用および複雑さを蒙ることのない性質を連続的に示すLN結晶およびLT結晶に改善することが必要である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、LNまたはLT結晶ウェファアの表面上で実施されるフォトレジストの露光に使用される電磁線を吸収するための結晶の能力を増大させ、それによってウェファアの裏面からの電磁線の反射を減少させ、また幾つかの立場の場合には取り除くために、LNまたはLTの結晶は、前状態調節される。本発明は、ウェファアの裏面からの電磁線の反射によって惹起されるコントラストの損失のような欠点を減少させ、好ましくは取り除く。本発明は、フォトレジストに透過されかつ結晶中に伝搬される電磁線の一部を吸収させ、こうしてウェファアの裏面からの反射に有効な電磁線の量を減少させ、かつウェファアの裏面から反射される任意の電磁線の一部を吸収させることによって前記結果を達成する。

【0008】また、本発明は、結晶表面上でのフォトレジストの露光に使用される電磁線を吸収させる結晶の能力を増大させるため、LNまたはKT結晶を前状態調節する方法にも関する。本発明の方法の視点での1つの好ましい実施態様において、電磁線を吸収させるための結晶の能力は、結晶を熱と化学的還元雰囲気との組合せに暴露することによって増大され、結晶の電磁線による透過特性を変化させる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明によるLN結晶(Li₂OおよびNb₂O₅から形成された化合物)およびLT結晶(Li₂OおよびTa₂O₅から形成された化合物)は、表面音波(SAW)信号処理、導波の光学的変調および光学的スイッチングならびに電子光学的レーザーのQスイッチングおよび変調のような用途に適当な結晶を形成させる圧電応答および熱電応答を示す。本発明の場合には、以下、LN結晶の事情が下記に記載されているが、しかし、この記載は、LTのような他の型の結晶に等しく適用可能である。

【0010】LN結晶およびLT結晶は、数多くの技術によって成長させることができ、その中で、最もよく知られている技術は、チョクラルスキー法である。このチョクラルスキー法の概要は、Dr. Armin RaeuberによるC

urrent Topics and Material Science, Vol. 1, E. Kald is編, North Holland Publishing Co., 1978, ch. 7,第545~548頁に見出すことができ、この場合この刊行物は、参考のために本明細書中に記載した。チョクラルスキー法によって成長されたLN結晶は、融液からLNを引上げることによって達成される。殆ど任意の種類の常用の結晶引上げ装置が使用される。LNが加熱される坩堝は、白金であることができる。雰囲気のために特殊な要求は存在せず、この場合には、数多くの立場で空気が好ましい。

【0011】本明細書中の従来技術に記載されかつ比較例で詳説されたように、光学的デバイスに使用するためのLN結晶は、フォトレジストを露光するために使用される典型的な波長で一般に無色でありかつ透明である。従って、前記結晶のウェファア上で実施されるフォトレジストの露光に使用される電磁線は、直ちにウェファアを透過し、ウェファアの裏面からフォトレジストに向かって逆反射されることができる。これとは異なり、実施例および続く比較例に記載されたように、本発明による前状態調節されたLNウェファアは、無色でも透明でもなく、したがって常用のフォトレジストの露光に使用される電磁線の程度を変動させるために吸収することができる。電磁線を吸収するための結晶の能力を増大させる場合には、(1)ウェファアの裏面に伝搬される電磁線の量は減少され；かつ(2)ウェファアを通じてフォトレジストに逆伝搬される、裏面から反射された電磁線の量は、減少される。これらの結果の双方により、フォトレジストの望ましくない部分を露光するのに有効な反射された電磁線の量は減少され、それによって望ましいフォトレジストパターンのコントラストに不利な影響が及ぼされる。

【0012】ウェファア表面に塗布されたフォトレジストの露光に使用される電磁線は、使用されるフォトレジストの型に依存し、かつ露光下で現像溶液中のフォトレジストの可溶性がプラスにもマイナスにも変動されるような程度に選択される。常用のフォトレジストの露光に使用される電磁線の源の例は、スペクトルの青紫/紫外領域で強力な輻射線を放出する水銀蒸気灯を含む。キセノン閃光ランプは、フォトレジストの露光に適した電磁線源の別の例である。好ましくは、本発明によるLN結晶は、フォトレジストの可溶性に強い影響を与えるために必要とされる範囲内で生じる電磁線を少なくとも吸収することができる。従って、水銀蒸気灯が電磁線源である場合には、好ましくは、前状態調節されたLN結晶は、電磁スペクトルの青紫/紫外領域内で輻射線を吸収する。

【0013】好ましくは、フォトレジストの露光に使用される電磁線を吸収する結晶の能力は、意図される目的にとって望ましい結晶を形成させる他の物理的および電氣的性質の点での重大な変化なしに増大される。本発明

は、フォトレジストの露光工程の間に使用される電磁線に関連して記載されているけれども、本発明に利点は、フォトリソグラフィ法の前記部分に限定される必要はない。

【0014】LN結晶を前状態調節するための1つの好ましい方法は、下記に記載されている。また、結晶の他の物理的および電気的性質に不利な影響を及ぼすことなしにフォトレジストの露光に使用される電磁線を吸収するための結晶の能力を増大させることのできる他の方法は、本発明により使用することができる。下記に記載された特殊な方法は、制御の簡素化および簡易性のために好ましい。

【0015】本発明により前状態調節された結晶は、前状態調節されていない結晶とは異なり、明灰色から暗黒色または黒色への範囲の色を示す。この結晶は、結晶の前状態調節に使用される条件に依存して、明色で着色されていてもよいまたは不透明であってもよい。この色の変化に関連して、好ましい実施態様の前状態調節された結晶は、光学的吸収が重要な結晶の特性でないような用途にとって好ましいものである。

【0016】LN結晶を前状態調節するための1つの方法は、本発明によれば、LN結晶のウェファァーを化学的還元雰囲気下に熱に暴露することを含む。ウェファァーを望ましい温度に暴露した後、このウェファァーは、再び室温に冷却させることができる。LN結晶ウェファァーの適当な前状態調節は、約1分ないし約200分程度の滞留時間で85%の窒素ガスおよび15%の水素ガスの雰囲気下で約500℃を上回る炉中でウェファァーをターゲット温度に暴露することによって達成させることができる。ウェファァーがターゲット温度に暴露された後、このウェファァーは、室温に冷却させることができる。

【0017】上記の記載および下記の実施例の記載以外に、結晶の望ましい性能特性に不利な影響を及ぼすことなしに電磁線を吸収するための結晶の能力を増大させるために適した他のターゲット温度の昇温速度および冷却速度、滞留時間および雰囲気を使用することができる。例えば、下記の水素と窒素ガスとの混合物以外に、他のガス、例えば水素のみ、窒素のみ、アルゴン、水、二酸化炭素、一酸化炭素、酸素およびこれらの混合物は、本発明によれば、使用することができる。窒素ガス85%と水素ガス15%との組合せ物は、数多くの商業的源からの直接の有用性のために好ましい。異なるガス混合物は、達成される還元の範囲が広い限り粉となる結果を提供するものと思われる。

【0018】結晶ウェファァーが加熱される速度は、重要なことではない。LN結晶の効果的な前状態調節は、毎分約6℃ないし約7℃の昇温速度で達成されることができる。同様に、冷却速度も重要なことではなく、LN結晶の効果的な前状態調節は、毎分約0.5℃ないし約1℃の範囲内の冷却速度で達成されることができる。ま

た、前記のものよりも高いかまたは低い他の加熱速度および冷却速度は、使用されてもよい。

【0019】効果的な前状態調節は、500℃を上回る炉温度で達成される。好ましくは、炉温度は、約500℃ないし約1140℃（ニオブ酸リチウムについてのキュリー温度）、最も好ましくは約750℃ないし約1140℃の範囲にある。よりいっそう高い温度は、好ましい。それというのも、このよりいっそう高い温度は、電磁スペクトルの青紫および紫外領域の下限付近の温度と比較して、この電磁スペクトルの青紫および紫外領域の電磁線を吸収するための結晶の能力を著しく増大させるからである。この領域の下限付近の炉温度については、結晶の吸収率の増加が観察されるが、しかし、この増加は、よりいっそう高い温度で観察される増加と比較して大きいものではない。また、結晶による電磁線の吸収率の増加は、このような増加が500℃を上回る温度で観察される場合よりも少ないとしても、約500℃以下の温度で観察される。上述したように、結晶の他の性質に対する前状態調節の効果に依存して、よりいっそう低い温度が適しており、実際に好ましい。

【0020】本発明によれば、結晶がターゲット温度に暴露される滞留時間は、変動することができる。所定のターゲット温度および雰囲気に対して滞留時間を増加させることにより、よりいっそう短い滞留時間に対するターゲット温度に暴露される結晶と比較してフォトレジストの暴露に使用される電磁線を吸収するための結晶の能力が増大される。よりいっそう短い滞留時間は、最小処理時間および処理に対するエネルギーの要件の観点から好ましいものである。

【0021】下記の比較例および実施例の中に詳細に記載されているように、本発明のLN結晶ウェファァーを前状態調節することにより、本発明による前状態調節が為されていない常用のLNウェファァーと比較して、光学的吸収率の増大が示される。

【0022】

【実施例】比較例

この比較例には、本発明による前状態調節が為されていない常用のLN結晶の吸収特性が詳述されている。

【0023】表面の法線が64°回転されたy軸方向に配向された直径76mmおよび厚さ0.5mmのLNウェファァーをチョクラルスキー法および常用の二次加工法を使用することにより製造した。このウェファァーの片面を研磨した。このウェファァーは、目で見ての検査によれば、無色でありかつ半透明であった。

【0024】実施例

本実施例において、LNウェファァーを前状態調節し、常用のフォトレジストの露光に典型的に使用される電磁線を吸収するためのLNウェファァーの能力を増大させる。

【0025】LNウェファァーを、比較例においてウェファァーの源として使用された場合と同じ坩堝からのものを

切断した。このウェファアを比較例に記載されたウェファアと同一の方法で研磨しかつラップ仕上げした。このウェファアを封止された炉中に置き、この炉に窒素ガス 85%と水素ガス 15%との混合物を毎分約 1.5 リットルの速度で貫流させた。この炉は、水平方向の直径約 10.16 cm (4 インチ) のアルミナ製処理管を備えた 3 つの帯域を有する管状炉から構成されていた。ウェファアを処理管の中心に置いたアルミナ担体によって支持した。このアルミナ処理管は、前記炉から延在しており、したがってこのアルミナ処理管の端部は、露出しかつ冷たいままであった。アルミナ製処理管上のリングシールにより、封止された炉キャビティが提供された。ウェファアを処理管中に置き、次いでこの処理管を端部キャップで封止した。ガス流を流し始め、炉の加熱を開始させた。炉の温度を毎分約 6.7° の速度で室温からターゲット温度に増加させた。ターゲット温度に達したら直ちに、温度を予め定めた滞留時間の間、維持した。滞留時間後、炉を自然冷却させた。冷却後、ウェファアを炉から取出し、このウェファアの外観を質的に目で見て観察し、かつ記録した。X線回折分析により、材料の元来の結晶構造が確認された。このウェファアを色および不透明度について目で見て検査した。結果は、第 1 表に纏められている。

【0026】

【表 1】

炉のターゲット温度 (°C)	滞留時間 (分)	色
80°C (比較例)	-	無色/半透明
400	1	極めて明色の灰色 - 無色/半透明
400	200	灰色/半透明
500	1	灰色/半透明
550	1	灰色/半透明
650	1	暗灰色/半透明
700	1	黒色/不透明
750	1	黒色/不透明
800	1	黒色/不透明
1030	1	黒色/不透明

フロントページの続き

(72)発明者 リチャード グレゴリー ノアウッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア サン
ノゼ パインウェル コート 5621

【0027】例中の結晶の色において観察される変化は、電磁線、例えば青紫光または紫外光を吸収するための結晶の能力を示す。

【0028】本発明の概念は、多種多様の物理的特性、例えばウェファアの変動する直径、厚さおよび配向を有する種々の LN または LT 結晶に簡単に適用することができるものと考えられる。これは、適当な炉温度、滞留時間、化学的還元雰囲気および他のパラメーターを選択することによって達成されることができる。また、本発明の概念は、ウェファアを研磨する前または後のウェファアに適用されてもよいし、または結晶材料のスラブであっても適用されてもよい。更に、本発明による方法は、デバイスの種々の製造工程、例えばウェファア上でのクリーニングまたは金属析出後に実施されてもよい。

【0029】本発明の前状態調節された結晶および結晶を前状態調節する本発明による方法によって提供される利点は、結晶ウェファアを通過する電磁線の望ましくない透過率を含む製造条件に施こされる LN 結晶および LT 結晶に適用することができる。電磁線を吸収するための本発明による前状態調節された結晶の能力は、低い光学的吸収に殆ど関連しない立場、例えば SAW を基礎とするデバイスの場合に意図された方法で実施するための結晶の能力に不利な影響を及ぼさないものと考えられる。

(72)発明者 ユージーン マイケル スタンディファア
アメリカ合衆国 カリフォルニア サニー
ヴェイル エスカロン アヴェニュー
1000 ナンバー 3101